

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-076018

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G03F 7/004
G03F 7/38
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-265102

(71)Applicant : SUGITA KAZUYUKI
DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 31.08.2001

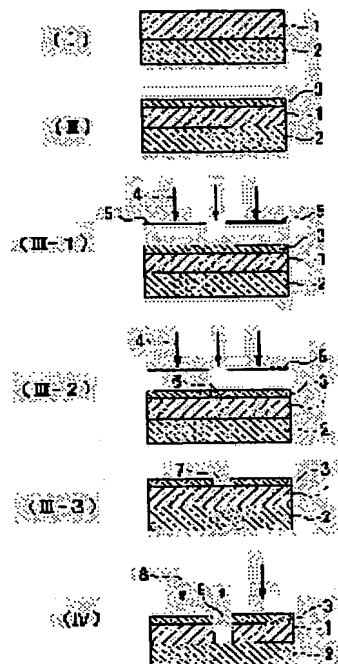
(72)Inventor : SUGITA KAZUYUKI
YONEHARA YOSHITOMO
KOIKE JUNICHIRO

(54) RESIST COMPOSITION FOR SURFACE LAYER IMAGING AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition for a monolayer resist having such performances as to satisfy high-level requirements such as dry etching resistance, heat resistance, adhesion to a substrate and sensitivity and giving a resist pattern whose shape is not varied by basic substances in the environment and to provide a pattern forming method using the resist composition.

SOLUTION: The resist composition for surface layer imaging is characterized in that it contains an amino resin having carboxyl or phenolic hydroxyl groups and a photo-acid generator. The pattern forming method is characterized in consisting of a first step for forming a resist layer comprising the resist composition on a substrate, a second step for forming a silylation layer on the surface of the resist layer, a third step for forming a primary resist pattern in the silylation layer by patternwise exposure and a fourth step for forming the objective resist pattern by removing the patternwise exposed region by dry development with an oxygen-containing gas through the primary resist pattern as a mask.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-76018

(P2003-76018A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038	5 0 5 2 H 0 2 5
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 Z 2 H 0 9 6
7/38	5 0 1	7/38	5 0 1 5 F 0 4 6
7/40	5 2 1	7/40	5 2 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-265102(P2001-265102)

(22)出願日 平成13年8月31日(2001.8.31)

(71)出願人 594012656

杉田 和之

千葉県千葉市稲毛区小中台町1274-1

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 杉田 和之

千葉県千葉市稲毛区小中台町1274-1

(72)発明者 米原 祥友

千葉県佐倉市千成1-1-1

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

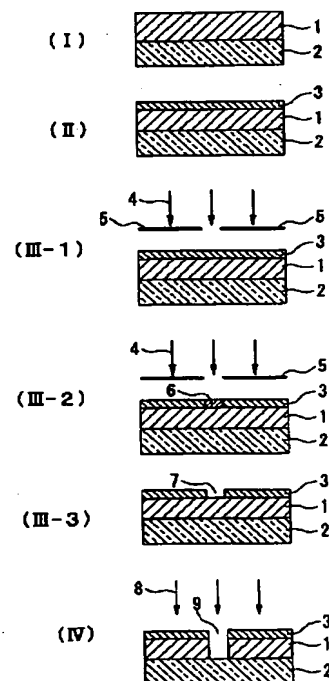
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表層イメージング用レジスト組成物およびパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 ドライエッチング耐性、耐熱性、基板への密着性、感度等高度な要求を満足する性能を有し、かつ環境の塩基性物質によってレジストパターン形状が変化しない単層レジスト用レジスト組成物、及び、そのレジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供する

【解決手段】 カルボキシシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂および光酸発生剤を含有することを特徴とする表層イメージング用レジスト組成物、及び、基板上に該レジスト組成物からなるレジスト層を形成する工程と、該レジスト層の表層にシリル化層を形成する工程と、パターン露光により該シリル化層に第一次レジストパターンを形成する第三工程と、該第一次レジストパターンをマスクとし、酸素含有するガスでパターン露光部を乾式現像してレジストパターンを形成する第四工程、で構成されることを特徴とするパターン形成方法



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂および(b) 光酸発生剤を含有することを特徴とする表層イメージング用レジスト組成物。

【請求項2】 (a) カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂が、(a-1) (4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)フェノールとからなる群から選ばれる少なくとも一つのトリアジン系化合物と、(a-2) ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、及びヒドロキシベンズアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である請求項1記載の表層イメージング用レジスト組成物。

【請求項3】 (a) カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂が、(a-3) メラミン及びベンゾグアナミンから成る群から選ばれる少なくとも一つのトリアジン系化合物と、(a-4) グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、及びヒドロキシベンズアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である請求項1記載の表層イメージング用レジスト組成物。

【請求項4】 表層イメージング法によりパターンを形成するパターン形成方法において、基板上に請求項1記載の表層イメージング用レジスト組成物を塗布してレジスト層を形成する第一工程と、該レジスト層とシリル化剤とを反応させて、該レジスト層の表層にシリル化層を形成する第二工程と、該レジスト層を紫外線、紫外レーザー光、電子線またはX線の照射によってパターン露光し、該シリル化層に第一次レジストパターンを形成する第三工程と、該第一次レジストパターンをマスクとして、酸素を含有するガスによるドライエッチングでパターン露光部を乾式現像して、レジストパターンを形成する第四工程、で構成されることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子、IC、LSI、VLSI等の電子デバイスの製造に使用できる表層イメージング用レジストおよびレジストパターン形成方法に関する。更に詳しくは、耐熱性、ドライエッチング耐性および感度に優れた表層イメージング用単層レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、IC、LSI、VLSI等の半導体素子において、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ノボラック系樹脂やポリビニルフェノール系樹脂などを用

いた単層レジストが使用されてきた。しかし、LSI、VLSI等の電子デバイスの集積化が進むにつれ、微細加工に適したレジストが求められるようになり、単層レジストでは、それらの要求特性であるドライエッチング耐性、耐熱性、基板への密着性、解像度および感度等を同時に満足させることが困難となり、二層レジストや三層レジストプロセスが開発されてきた(杉田和之著、機能材料、第18巻3号、37~45頁、1998年など)。

【0003】例えば、特開平11-135397号公報には、基板上に芳香族環と酸分解性基で保護された官能基を有する化合物とを含有する組成物からなる下地レジスト上に、光酸発生剤を含有する感光層を形成したネガ型レジストが開示されている。これは、層を複数設けることにより、各要求特性に求められる機能を分離し、ドライエッチング耐性、耐熱性、基板への密着性、解像度および感度等を満足させようとするものであるが、レジスト膜作製プロセスが煩雑となる欠点を有する。

【0004】これに対し、単層レジストを利用することができれば、レジスト膜作製プロセスの簡略化が行える。これらの観点から、単層レジストの表層部を改質化し、露光することによって、表層部に露光パターンに応じた画像部を形成する表層イメージング法が提案された(杉田和之著、機能材料、第18巻3号、37~45頁、1998年など)。露光による光化学反応を利用して選択的なシリル化を行う露光後シリル化法(ポジ又はネガ型)と、レジスト表面全面をシリル化した後露光してパターンを形成するシリル化後露光法(ポジ型)などである。

【0005】例えば、特開平11-84683号公報には、水酸基を保護した樹脂及び光酸発生剤とからなるレジストを基板上に塗布してレジスト膜を形成し、パターン露光を行って光化学反応により水酸基を脱保護し、次いで露光部分をシリル化した後、未露光部分をドライエッチングすることでネガ型レジストパターンを形成する方法が開示されている。また、特開平3-280061号公報(特許第2549317号)には、光酸発生剤及び活性水素を有する官能基を含むポリマーとからなるレジストを基板上に塗布してレジスト層を形成し、その表面をシリル化してパターン露光、次いで露光部をアルカリ現像除去してマスクパターンを形成し、酸素雰囲気下におけるリアクティブイオンエッチングによる乾式現像を行ってレジストパターンを得るポジ型レジストパターンを形成する方法が開示されている。

【0006】しかしながら、これらの光酸発生剤を使用する化学増幅系レジストには、ポストエクスポージャーイレイ(以下、PEDと略記する)、即ち、環境中に存在する塩基性物質に起因するレジストパターン形状の変形が生じ、解像度や最小線幅の制御が困難となる欠点があった(S. A. MacDonaldら著、Proc.

SPIE, vol 11466, 2ページ, 1991年)。

【0007】しかし、エキシマーレーザー光を使用する微細加工に於いて、高度な化学増幅系レジストは必須である。このため、PED防止として、上層膜によるレジスト層の保護や化学フィルターによる環境中の塩基性物質の除去を行うことで、パターン形状の変形を軽減できるようになってきつつある。一方、レジストに予め塩基性化合物を添加しておくことで、PEDに対し安定化できることがY. Kawaiらによって報告されている

(J. Photopolym. Sci. Technol., vol 11, 399ページ, 1998年)。しかし、それは表層イメージング用単層レジストに求められる要求項目を必ずしも満足するものではなかった。

【0008】一方、電子デバイスの高集積化に伴い、KrFエキシマーレーザー(248nm)、ArFエキシマーレーザー(193nm)やF₂エキシマーレーザー(157nm)などの光源や電子線、X線に感応するレジストが求められてきており、それぞれの波長に適した新たな開発が進められている。

【0009】表層イメージング用単層レジストは、露光波長に吸収を有しても、その吸収深度に応じて、例えば、その波長の光の90%が吸収される深度に相当する表層部分のみをシリル化すれば、すべての露光波長においてもパターンを形成可能であるため、適応波長範囲が広いという利点を有する。

【0010】そこでこのような背景のもと、ドライエッチング耐性、耐熱性、基板への密着性および感度等高度な要求を満足する性能を有し、さらに高度の解像度を有し、かつ環境の塩基性物質によってレジストパターン形状が変化しない表層イメージング用単層レジストの開発が望まれている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、表層イメージング用単層レジストにおいてドライエッチング耐性、耐熱性、基板への密着性、感度等高度な要求を満足する性能を有し、かつ環境の塩基性物質によってレジストパターン形状が変化しないレジスト組成物、及び、そのレジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は上記課題を解決するために、(a)カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂および(b)光酸発生剤を含有することを特徴とする表層イメージング用レジスト組成物を提供する。

【0013】また、本発明は上記課題を解決するために、表層イメージング法によりパターンを形成するパターン形成方法において、基板に上記の(a)カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂および(b)光酸発生剤を含有する表層イメージング用レジ

スト組成物を塗布してレジスト層を形成する第一工程と、該レジスト層とシリル化剤とを反応させて、該レジスト層の表層にシリル化層を形成する第二工程と、該レジスト層を紫外線、紫外レーザー光、電子線またはX線の照射によってパターン露光し、該シリル化層に第一次レジストパターンを形成する第三工程と、該第一次レジストパターンをマスクとして、酸素を含有するガスによるエッチングでパターン露光部を乾式現像して、レジストパターンを形成する第四工程、によりパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の表層イメージング用レジスト組成物に使用するアミノ樹脂はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有することを特徴とする。一般に、アミノ樹脂は、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、グアナミン系化合物等のアミノ化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド化合物とを、縮合させることで得ることができる。また、該縮合生成物を、エーテル化用アルコールを用いてエーテル化してもよい。

【0015】本発明で使用するカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂(以下、アミノ樹脂(a)という)は、例えば、(1)カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ化合物と、アルデヒド化合物とを縮合させる方法、(2)アミノ化合物と、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアルデヒド化合物とを縮合させる方法などの方法で製造することができる。

【0016】カルボキシル基を有するアミノ化合物としては、例えば、2-、3-又は4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸、5-メチル-2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸、4-メトキシ-2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸、2-メチル-4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸、2-クロロ-4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸等の(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸などが挙げられる。

【0017】フェノール性水酸基を有するアミノ化合物としては、例えば、2-、3-又は4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)フェノール、4-メチル-2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)フェノール、2-メトキシ-4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)フェノール、3-クロロ-4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)フェノール等の(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2

ーイル) フェノールなどが挙げられる。

【0018】カルボキシル基を有するアルデヒド化合物としては、例えば、グリオキシル酸およびその水和物、スクシンセミアルデヒドなどが挙げられる。フェノール性水酸基を有するアルデヒド化合物としては、例えば、2-、3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒド、3、4-、3、5-、2、5-又は2、4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、2、4、6-トリヒドロキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。

【0019】カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ化合物とを縮合させるアルデヒド化合物としては、上記したカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアルデヒド化合物のほか、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキサール、；トリオキサン、パラホルムアルデヒドのようなホルムアルデヒド縮合体；メチルヘミホルマール、*n*-ブチルヘミホルマール又はイソブチルヘミホルマールなどが挙げられ、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の水溶性の化合物は水溶液として用いてもよい。

【0020】カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアルデヒド化合物と縮合させるアミノ化合物としては、上記したカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ化合物のほか、例えば、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミン、スピログアナミンなどが挙げられる。

【0021】これらのアミノ化合物とアルデヒド化合物を用いたアミノ樹脂からなるレジストは優れたアルカリ現像性、ドライエッチング耐性や耐熱性を有するが、これらの中でも、更に優れたドライエッチング耐性や耐熱性を有することから、アミノ化合物としてはトリアジン骨格を有する化合物が好ましく、具体的にはメラミン、ベンゾグアナミン、(4、6-ジアミノ-1、3、5-トリアジン-2-イル)安息香酸又は4、6-ジアミノ-1、3、5-トリアジン-2-イル)フェノールが好ましい。アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、又は4-ヒドロキシベンズアルデヒドが特に好ましい。また、これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0022】また、本発明で使用するアミノ樹脂(a)は単一のアミノ化合物と単一のアルデヒド化合物との縮合で得られるもののみならず、各種混合して縮合、製造し、使用することもできる。この場合、アミノ化合物又はアルデヒド化合物の少なくとも1種が少なくとも1つのカルボキシル基又はフェノール性水酸基を含有しておればよい。例えば、ベンゾグアナミンと4-(4、6-ジアミノ-1、3、5-トリアジン-2-イル)安息香酸を所望の比率にて混合し、ホルムアルデヒド又はホル

ムアルデヒドとグリオキシル酸の所望比の混合物と縮合することもできる。このように原料のアミノ化合物又はアルデヒド化合物を複数使用することで、得られるアミノ樹脂の酸価を調整し、表層イメージング用レジスト組成物の酸素雰囲気下のリアクティブイオンエッチング速度を制御することができる。

【0023】酸素プラズマ中に於いて、接地電極上に試料をおいてエッチングを行うと、酸素プラズマエッチングとなり、RF電極上に試料をおいてエッチングを行うと、酸素リアクティブイオンエッチングとなる。本発明に於いて、 O_2 RIEを、酸素プラズマエッチングおよび酸素リアクティブイオンエッチングの両手法を含む用語として使用する。

【0024】 O_2 RIEを行う場合は、アミノ樹脂としては、特に、ベンゾグアナミンと2-、3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒドとの縮合によって得られたアミノ樹脂、または、2-、3-又は4-(4、6-ジアミノ-1、3、5-トリアジン-2-イル)-フェノールとホルムアルデヒドあるいは2-、3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒドとの縮合によって得られたアミノ樹脂を用いることがドライエッチング耐性、耐熱性、シリル化後の O_2 RIE耐性の観点から好ましい。ここで O_2 RIE耐性とは、標準物質に対するエッチング速度の逆数をいう。

【0025】本発明においては、上記のようにして得られる縮合生成物を、エーテル化用アルコールを用いてエーテル化して用いることが好ましい。エーテル化すると、主として、原料であるアミノ化合物と、アルデヒド化合物とからの縮合反応生成物を安定化せしめることができる。このエーテル化用アルコールは特に限定はなく、公知慣用のアルコールを使用することができる。

【0026】エーテル化用アルコールの具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、シクロヘキサノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、メチルイソブチルカルビノール、フルフリルアルコール、*n*-オクタノール、*sec*-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール等のような、炭素数1~8なる種々のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の、各種のエーテルアルコール類；等が挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0027】これらの中でも、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールが、反応性、コストならびに得ら

れるアミノ樹脂の熱硬化性等の面から、特に好ましい。

【0028】本発明の表層イメージング用レジスト組成物で使用するアミノ樹脂(a)を得るには、例えば、特開平9-143169号公報、特開平8-176249号公報、特開平9-208821号公報、特開平10-140015号公報等に記載の公知慣用の種々の製造方法に従い、アミノ化合物1.0モルに対し、アルデヒド化合物が1.5~8モルとなるような割合で、しかも、エーテル化用アルコールが3~20モルとなるような割合で反応させればよい。また、この時、公知慣用の溶剤を使用することができる。又、当該アミノ樹脂(a)を調製するためには、特開平9-143169号公報、特開平8-176249号公報、特開平9-208821号公報、特開平10-140015号公報等に記載の公知慣用の種々の製造方法を利用し採用することができる。

【0029】アミノ樹脂(a)用原料であるアミノ化合物又はアルデヒド化合物を2種以上併用する場合、その割合に特に制限はないが、酸価が低すぎると、シリル化後の O_2RIE 耐性が低下し、また、酸価が高すぎると生成するアミノ樹脂の分子量が上がらず耐熱性が低下する。従って、該アミノ樹脂(a)の酸価として20~250mg KOH/gの範囲となるように組成を調整することが好ましい。

【0030】本発明の表層イメージング用レジストに使用する光酸発生剤(b)としては、紫外線硬化用組成物や化学増幅レジストに使用する公知慣用の光酸発生剤を使用することができる。これらを例示すると、オニウム塩系、例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-p-メトキシフェニルトリフルオロメタンスルフォネート、ジフェニル-p-トリフルオロメタンスルフォネート、ジフェニル-p-イソブチルフェニルトリフルオロメタンスルフォネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルトリフルオロメタンスルフォネート、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジブチルナフチルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、ナフチルアセトメチルチオラニウムトリフルオロメタンスルフォネート等である。

【0031】光酸発生剤(b)は、表層イメージング用レジスト組成物の不揮発成分中、0.5~20質量%の範囲で使用するのが好ましい。これは0.5%以下のときは得られるレジストの感度が不足する傾向にあり、20%以上のときはレジストのエッチング耐性が不足する傾向にあるためである。中でも、感度及びエッチング耐

性の観点から、光酸発生剤(b)の含有量は1~10質量%の範囲がさらに好ましい。

【0032】通常、表層イメージング用レジスト組成物を作製する場合は、少なくとも上記したアミノ樹脂(a)と光酸発生剤(b)とに溶剤を組み合わせて作製する。この表層イメージング用レジスト組成物を作製する際に使用する溶剤としては、上記各成分と反応しないものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、トルエンやキシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、エチルラクテート等のエステル系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素化合物系溶剤、 γ -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、等が挙げられる。中でも、芳香族や脂肪族の、炭化水素、エステル、エーテル系の溶剤が表層イメージング用レジスト組成物の保存安定性の観点から好ましい。

【0033】これらの溶剤としては、沸点が80℃~200℃のものを選択するのが好ましい。一般に表層イメージング用レジスト組成物の製膜にはスピンコートが使用され、塗布性から、100℃~170℃の沸点をもつものがより好ましい。これらの溶剤は単独もしくは混合して使用することができる。溶剤は表層イメージング用レジスト組成物の不揮発成分の質量に対し1~100倍の質量で使用するのが好ましい。このようにすることにより0.3~3 μ mほどの厚さのレジスト塗膜を形成することができる。

【0034】このようにして得られる本発明の表層イメージング用レジスト組成物は、一液で保存安定性に優れたものである。更に、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を使用しているため、後記のパターン形成時のシリル化工程で、シリル化剤による表層シリル化が容易であり、露光後の後加熱(ポストエクスポージャーバーク;以下、PEBと略記する)時に、露光部は脱シリル化反応が起き、その後の工程で容易にエッチングすることができる。また、未露光部は、本発明で使用するアミノ樹脂(a)の熱硬化反応により網状構造が生成し、耐熱性や耐溶剤性の高い未エッチング部を形成できる利点を有する。

【0035】特に、本発明の表層イメージング用レジスト組成物を、露光後の後加熱により熱硬化反応させる場

合、アミノ樹脂(a)のカルボキシル基又はフェノール性水酸基が熱硬化時の触媒となり、熱硬化促進剤を併用する必要がなく、熱硬化反応後に残存する架橋促進剤に起因するレジストパターン変形などを起こさないという長所を有する。

【0036】本発明の表層イメージング用レジスト組成物は、更に必要に応じて、本発明の目的を逸脱しない範囲、とりわけ保存安定性、耐熱性、耐溶剤性等を保持できる範囲内で、他の成分を含有してもよい。このような他の成分としては、公知慣用のカップリング剤や酸化防止剤、安定剤、充填剤、シリコン系、フッ素系、アクリル系等の各種レベリング剤、パターンの可視化を目的とした色材等を添加することができる。

【0037】次に、図1を用いて、表層イメージング法によりパターンを形成するパターン形成方法について、説明する。表層イメージング法によりパターンを形成するパターン形成方法は、上記のアミノ樹脂(a)を使用した表層イメージング用レジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト層を形成する第一工程(I)と、該レジスト層とシリル化剤とを反応させて、該レジスト層の表層にシリル化層を形成する第二工程(II)と、該レジスト層を紫外線、紫外レーザー光、電子線またはX線の照射によってパターン露光し、該レジスト層の表層シリル化層に第一次レジストパターンを形成する第三工程-1(III-1)および、第三工程-2(III-2)と、該第一次レジストパターンをマスクとして、酸素を含有するガスによるエッチングでパターン露光部を乾式現像して、レジストパターンを形成する第四工程(IV)とから構成される。また、表層をシリル化した該レジスト層を紫外線、紫外レーザー光、電子線またはX線の照射によってパターン露光し、該レジスト層の表層シリル化層に第一次レジストパターンを形成する第三工程-1、2の次に、第三工程-3(III-3)に従い露光部の表層部のみをアルカリ現像液で湿式現像除去して第一次レジストパターンを形成した後、上記の第四工程(IV)に従い、該第一次レジストパターンをマスクとして、酸素を含有するガスによるエッチングでパターン露光部を乾式現像して、レジストパターンを形成することもできる。

【0038】上記の第一工程で使用する基板としては、Si、SiO₂、GaAs、ガラス、金属等を使用することができ、更に、ガラス等の透明板状物上に、クロム膜、モリブデン膜、タンタル膜等の遮光膜や酸化錫膜(NESA)、インジウムティンオキシド膜(ITO)、インジウムジnkオキシド膜(IZO)等の透明導電性膜を積層したものを使用することができる。

【0039】本発明の表層イメージング用レジスト組成物からなるレジスト層を基板上に形成する方法としては、スピコート法、ロールコート法、ディッピング法、バーコート法、カーテンコート法、印刷法、スプレ

ー法等各種の方法を用いることができる。また、製膜後、溶媒の除去のため40~200℃の温度で0.5~30分間、ソフトベークするのが好ましい。

【0040】該レジスト層とシリル化剤とを反応させて、該レジスト層の表層にシリル化層を形成する上記の第二工程において、表層部のシリル化はシリル化剤を用いて、液相又は気相にて行うことができる。この時、表層部の表面から10~300nmまでの領域を選択的にシリル化し、シリル化層を形成する。シリル化層が薄いとO₂RIE時の選択性が出ず、また、厚すぎると、O₂RIE工程の時間が長くなる。好ましくは、表面から20~200nmまでの領域をシリル化する。

【0041】この時、シリル化剤として、公知慣用の化合物が使用でき、これらを例示すると、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ジメチルアミノジメチルシラン、ジメチルアミノエチルシラン、ジメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、ジメチルアミノペンタメチルシラン等である。

【0042】シリル化工程は、液相でおこなうか、気相でおこなうかによって異なるが、25℃~180℃の温度で、0.5~30分間程度行う。液相シリル化は、第一工程で得たレジスト層を形成した基板をシリル化剤溶液に浸漬することで行う。この時、シリル化促進剤を使用することが好ましい。シリル化促進剤としては、シリル化剤と反応せず、本発明で使用するアミノ樹脂(a)を溶解又は膨潤することのできる液状化合物が使用でき、エーテル系化合物が好ましい。エーテル系化合物としては、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを例示できる。シリル化促進剤は、シリル化剤溶液に対して1~20質量%の範囲で添加することが好ましい。液相シリル化後、シリル化剤溶液に用いられた溶媒、たとえば、脂肪族炭化水素系溶媒などで基板を洗浄する。一方、気相シリル化は、第一工程で得たレジスト層を形成した基板を、シリル化剤蒸気に曝すことで、行うことができる。

【0043】次に、第二工程で形成した表層にシリル化層を有するレジスト層を紫外線、紫外レーザー光、電子線またはX線の照射によってパターン露光し、該シリル化層に第一次レジストパターンを形成する(第三工程; 図1のIII-1~2)。この第三工程では、露光により光酸発生剤が分解して酸を発生し、次いで、PEB工程により酸が拡散して、露光部のシリル化部分を分解し、III-2に示すように該シリル化層に第一次レジストパターンを形成する。

【0044】この第三工程において、使用する放射エネルギー線源としては、紫外線、紫外レーザー光、電子線またはX線を使用することができる。紫外線や紫外レー

ザー光源としては、低圧水銀灯(254nm)エキシマランプ(170nm)、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)などが挙げられる。

【0045】紫外線や紫外レーザー光を使用する場合、一般に露光量は10~2000J/m²の範囲で使用する。KrFレーザー、ArFレーザー、F₂レーザーのようなエキシマレーザーの場合、その発振強度が弱いので、レジストの感度は高感度であることが望まれ、露光量として50~1000J/m²の範囲が好ましい。

【0046】PEB工程は、露光によって生成した酸を熱により拡散させ、露光部のシリル化部分を分解する工程であり、一般に、100~200℃で5~30分程度加熱することにより行われる。本発明で使用するアミノ樹脂(a)は、100~200℃の温度範囲に於いて熱硬化反応により網状構造を形成するので、PEB工程により未露光部の耐熱性や耐溶剤性を高めるという利点を有する。また、PEB工程では、水蒸気を導入して露光部のシリル化部の加水分解促進を行うこともできる。

【0047】III-1及び2の第三工程後は、そのまま第四工程によってパターン形成してもよく、また、III-3に示すように、第一次レジストパターンの露光部をアルカリ現像により除去した後、第四工程を行ってもよい。この時、アルカリ現像時に使用することができる現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液等が挙げられる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の水溶性有機溶剤、界面活性剤を適量添加した水溶液を、現像液として使用することもできる。

【0048】アルカリ現像の方法は、液盛り法、ディッピング法、スプレー法等のいずれでもよい。現像後、流水洗浄を行い圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、不要な部分を除去し、図1のIII-3に示されるパターンが形成される。

【0049】第三工程(図1, III-2あるいは更にIII-3)終了後、第一次レジストパターンをマスクとして酸素を含有するガスによるエッチングでパターン露光部を乾式現像する第四工程で、レジストパターンが形成される。乾式現像においては一般的にプラズマエッ

チングが使用される。中でも、酸素存在下のプラズマエッチングが好ましい。酸素存在下のプラズマエッチングを行うことで、未露光部のシリル化された部分は、酸素プラズマによってSiO₂を生成し、酸素プラズマ耐性を示して、エッチング時のマスクとなる。露光部は酸発生剤から生成した酸によりシリル化部が分解、除去されているため、酸素プラズマによってエッチングされる。特に、アルカリ現像を行った場合は、分解されたシリル化剤の除去が完全となり、酸素プラズマ耐性(露光部に対する未露光部の酸素プラズマエッチング比)が更に向上するので、より好ましい。

【0050】本発明において、酸素プラズマによるドライエッチング速度の逆数をドライエッチング耐性といい、一般にポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂以上の耐性が求められる。また、表層部シリル化部分と未シリル化部分とのドライエッチング耐性比はシリル化される官能基量とシリル化条件によって定まるが、一般に10~100の間であることがパターンニング特性から好ましい。例えば、表層部シリル化部分と未シリル化部分とのドライエッチング耐性比が33の時、表層シリル化部分を30nmエッチングする間に、未シリル化部分は約1μmエッチングされることを示し、表層部を深さ方向に約30nmシリル化すれば、1μm膜厚のレジストをパターンニング可能であることを示す。

【0051】酸素存在下のプラズマエッチングには、酸素プラズマエッチング及び酸素リアクティブイオンエッチングの両手法があり、酸素プラズマ中において、接地電極上に試料をおくと酸素プラズマエッチングとなり、RF電極(高周波スパッタリング電極)上に試料をおくと酸素リアクティブイオンエッチングとなる。いずれの手法も使用可能であるが、中でも、異方性エッチング特性から、エッチングの精度に優れた酸素リアクティブイオンエッチングが好ましい。一般には、平行平板陰極結合型RFエッチング装置が使用される。酸素リアクティブイオンエッチングを行う場合、通例、平行平板陰極結合型RFエッチング装置に試料をセットした後、10⁻³Pa程度の真空とし、次いで、酸素ガスを導入して、酸素分圧を10~100Paの範囲に設定して行う。

【0052】この様に、本発明によれば、表層のシリル化、脱シリル化が容易であり、単層レジストという簡単なプロセスで、高いドライエッチング耐性を得ることができ、耐熱性および耐溶剤性に優れたレジストパターンを得ることができる。また、トリアジンの環塩基性に起因するものと推測できる、PEDが少ない高品位のレジストパターンを得ることができる。また、単層レジストで表層部のみをパターン化するので、レジスト形成にあたって、照射エネルギー線の波長によらず、幅広い範囲の照射エネルギー線の中から選択使用が可能となる。

【0053】

【実施例】次に実施例によって本発明を更に詳細に説明

するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、以下において、部及び％は特に断りのない限り、すべて質量基準であるものとする。

【0054】＜製造例-1＞〔カルボキシル基を有するアミノ樹脂の調製〕

温度計、環流冷却管及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに12.3％の水を含有する2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸131.7部、37％ホルムアルデヒド水溶液202.8部、*n*-ブタノール222.3部を仕込み、攪拌しながら、あらかじめ115℃に加熱した油浴中に浸漬した。15分後に均一溶液となり、還流を開始した。2時間反応を継続した後、 5.33×10^4 Paの減圧下で3時間を要して水及び過剰のホルムアルデヒドを留去した。次いで、水及び*n*-ブタノールを留去した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以後PGMAcと略記する）を加えて冷却し、更にPGMAcを加えて、107.5℃で1時間乾燥後の不揮発分が40.0％となるように調整した。樹脂の酸価（試料1g中に存在する酸分を規定の方法に基き、中和するのに要した水酸化カリウムのミリグラム数）が94.6mg KOH/gのカルボキシル基を有するアミノ樹脂（A-1）を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量；Mnが2150、分散度；Mw/Mnが5.12であった。

【0055】＜製造例-2＞〔フェノール性水酸基を有するアミノ樹脂の調製〕

温度計、環流冷却管及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにベンゾグアナミン18.7部、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド48.8部、*n*-ブタノール88.8部を仕込み、攪拌しながら、あらかじめ125℃に加熱した油浴中に浸漬した。20分後に均一溶液となった。同温度に於いて24時間反応を継続した。反応後、 5.33×10^4 Paの減圧下で*n*-ブタノールを留去した後、得られた固体を*n*-ヘキサン/酢酸エチル（2/1）の混合溶液で洗浄して、過剰の*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを除去した。PGMAcを加えて冷却し、更にPGMAcを加えて、不揮発分40.0に調整して、樹脂不揮発成分の酸価が85.2mg KOH/gのフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂（A-2）を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量；Mnが4000、分散度；Mw/Mnが3.26であった。

【0056】＜実施例1＞製造例-1で得たアミノ樹脂（A-1）のイソプロピルアセテート溶液を一辺が20mmの正方形のシリコン基板上にスピンコーター塗布し、次いで150℃にて20分ベークすることで膜厚1μmのアミノ樹脂の塗膜を有する試験用試料4枚を得た。この試験用試料のうち2枚を、15％のヘキサメチルシクロトリシラザンの*n*-ドデカン溶液（膨潤剤として20％のジエチレングリコールジメチルエーテルを含む）に、35～38℃の温度で2分間浸漬してアミノ樹脂

塗膜の表層部をシリル化した。その後、*n*-ドデカンで洗浄し、余剰のシリル化剤を除去した。ESCAによる測定から、アミノ樹脂塗膜の表層部250nmがシリル化されていた。

【0057】作製した未シリル化試料1枚を、直径100mmの円形電極板を持つ平行平板陰極結合型RFエッチング装置のRF電極上にセットし、 1.33×10^{-3} Paの真空度に排気し、次いでガス導入部から酸素ガスを導入し、内圧を26.6Paに調整した。実効出力50Wにて、O₂RIEを50分間行った。その結果、未シリル化試料のO₂RIEエッチング耐性（エッチング速度の逆数）はArFエキシマレーザーのベースポリマーとして標準的に使用するPMMA（Mn； 4.6×10^5 、Mw； 1.1×10^6 ）を1とすると、1.4～1.5倍と高い耐性を示した。また、同様にArFエキシマレーザーのベースポリマーとして標準的に使用するポリイソボルニルメタクリレート（PIBMA、Mn； 9.3×10^4 、Mw； 9.7×10^5 ）のエッチング耐性1.3に比しても高い耐性であった。一方、アミノ樹脂（A-1）のガラス転移温度（T_g）は156℃と、PMMAの105℃に比して、高い耐熱性を示した。

【0058】次に、作製した未シリル化試料1枚、及び表層部シリル化試料1枚を上記と同様の条件にて、O₂RIEを行い、各々エッチング速度を測定した。その結果、表層部シリル化試料/未シリル化試料の耐性比は33と、表層部シリル化試料は非常に高いO₂RIE耐性を与えた。この結果は、表層約30nmをシリル化すれば1μm膜厚のレジストをバタニング可能であることを示す。

【0059】＜比較例1＞PMMA（Mn； 4.6×10^5 、Mw； 1.1×10^6 ）のトルエン溶液を一辺が20mmの正方形のシリコン基板上にスピンコーター塗布し、次いで120℃にて20分ベークすることで膜厚1μmのPMMAの塗膜を有する試験用試料2枚を得た。同様に、ポリイソボルニルメタクリレート（PIBMA、Mn； 9.3×10^4 、Mw； 9.7×10^5 ）のトルエン溶液を一辺が20mmの正方形のシリコン基板上にスピンコーター塗布し、次いで150℃にて20分ベークすることで膜厚1μmの試験用試料2枚を得た。これらの試料につき、実施例1と同様にO₂RIEを行い、エッチング速度を測定した。PMMAのO₂RIEエッチング耐性を1としたときPIBMAのO₂RIEエッチング耐性は1.3であった。いずれも、実施例1に示した、本発明に使用されるアミノ樹脂（A-1）のそれに比して、低い値であった。

【0060】＜実施例2＞25％濃度に希釈した製造例-2のアミノ樹脂（A-2）及び4％トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートのジエチレングリコールジメチルエーテル溶液を調製し、さらに0.2μm孔メンブレンフィルターでろ過してレジスト溶液

を調製した。得られたレジスト溶液を一辺が20mmの正方形のシリコン基板上にスピンコーターを用いて、回転数2000rpmで20秒の条件で塗布し、次いで50℃にて10分ベークすることでアミノ樹脂の塗膜を有する試験用試料4枚を得た。次に、4枚の試験用試料を、膨潤剤として20%ジエチレングリコールジメチルエーテルを含む15%のヘキサメチルシクロトリシラザンのn-ドデカン溶液に、35~38℃の温度で2分間浸漬してアミノ樹脂塗膜の表層部をシリル化した。その後、n-ドデカンで洗浄し、余剰のシリル化剤を除去した。シリル化後のアミノ樹脂塗膜の膜厚は平均650nmであった。ESCA測定より、シリル化層厚は70nmであった。

【0061】その後、光源として低圧水銀灯を使用し、マスクを通して、照射量 110 J/m^2 の条件で、波長254nmの紫外光を照射して、パターン露光を行った。引き続き、120℃の温度で5分間PEBを行い、次いで80℃の温度で5分間、スチーム加熱した。試験用試料4枚のうち2枚を1%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に27℃にて45秒浸漬処理してアルカリ現像工程を行い、表層部の脱シリル化部分を除去した。さらに、蒸留水で洗浄した後、窒素気流を吹き付けて、乾燥した。アルカリ現像処理膜及び未処理膜を各1枚、直径100mmの円形電極板を持つ平行平板陰極結合型RFエッチング装置のRF電極上にセットし、 $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の真空度に排気し、次いでガス導入部から酸素ガスを導入して、内圧を20Paに調製した。実効出力50Wにて、 O_2RIE を50分間行った。その結果、アルカリ現像処理膜及び未処理膜ともに露光部がエッチングされて、未露光部は570nm高のパターンを形成した。 O_2RIE 耐性は45と高く、感度は 110 J/m^2 と高感度であった。レーザー顕微鏡によるエッチング部分はまっすぐ打ち抜けており、パターン精度の高いエッチング像を得た。アルカリ現像処理膜と未処理膜のエッチングパターンを比較すると、アルカリ現像処理を行った膜の方がパターン精度は高かった。

【0062】＜実施例3＞低圧水銀灯の露光条件を200 J/m^2 とした以外は実施例2と同様に処理して、に示す第三工程-2の露光後の試験用試料4枚を得た。試料のパターニングにおいて、露光からPEBまでの時間を変化させて O_2RIE 後のパターン形状の変化、すな

わち、ポストエクスポージャーディレイ (PED) を調べた。4枚の試料は、露光後、①直ちに、②30分後、③60分後、④90分後に、実施例2と同様にアルカリ現像を行い、次いで O_2RIE を行った。その結果、 O_2RIE パターン精度は露光後、①直ちにアルカリ現像を行った試料と、④90分放置してアルカリ現像を行った試料において差はみられなく、PEDは観測されなかった。

【0063】＜比較例2＞製造例2のアミノ樹脂 (A-2) を使用する代わりにポリビニルフェノール ($\text{Mw} : 8.0 \times 10^3$) を使用した以外は実施例3と同様にして、PEDを調べた。その結果、 O_2RIE パターン精度は露光後、①直ちにアルカリ現像を行った試料と④90分後にアルカリ現像を行った試料において差が見られ、④の試料では、表面形状が荒れているのが確認できた。このことから、露光後放置することで、表面形状が荒れていく傾向、すなわち、PEDが観測された。

【0064】

【発明の効果】本発明のカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂および光酸発生剤からなる表層イメージング用レジスト組成物を使用することで、ドライエッチング耐性、耐熱性、基板への密着性、感度等を満足し、トリアジン化合物を含むアミノ樹脂を用いると、ポストエクスポージャーディレイの無い、精度の高い O_2RIE パターンを得ることができる。本発明の表層イメージング用レジスト組成物は、表層部100nm前後をシリル化すればよく、露光源の波長によらずKrFエキシマーレーザー、ArFエキシマーレーザーやF₂レーザーなどに適用することができる。

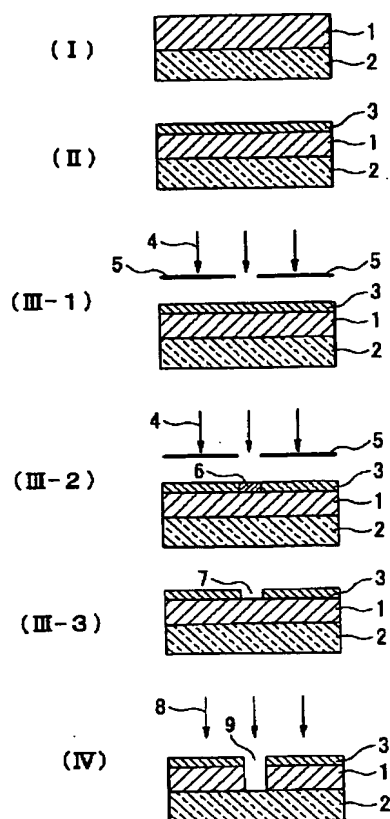
【図面の簡単な説明】

【図1】 表層イメージング法によるパターン形成法を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ; レジスト層
- 2 ; 基板
- 3 ; 表層シリル化層
- 4 ; 紫外光
- 5 ; マスク
- 6 ; 脱シリル化部分
- 7 ; アルカリ現像部分
- 8 ; O_2RIE
- 9 ; O_2RIE エッチング部分

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I
H 0 1 L 21/30

ターム(参考)

5 6 5
5 6 9 H

(72)発明者 小池 淳一郎

千葉県佐倉市大崎台 1-27-1 B-306

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA14 AB16
AC05 AC06 AC08 AD01 BE00
CB19 CB41 FA01 FA41
2H096 AA25 BA06 DA03 DA04 DA10
EA03 EA05 EA06 EA07 HA23
5F046 JA22 LB01